

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2895872号

(45) 発行日 平成11年(1999) 5月24日

(24) 登録日 平成11年(1999) 3月5日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I
H 0 1 B 1/20		H 0 1 B 1/20 D
5/16		5/16
H 0 1 R 11/01		H 0 1 R 11/01 A

請求項の数 4 (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平1-249851	(73) 特許権者	999999999 触媒化成工業株式会社 神奈川県川崎市幸区堀川町580番地
(22) 出願日	平成1年(1989) 9月26日	(72) 発明者	小松 通郎 東京都千代田区大手町2丁目6番2号 触媒化成工業株式会社内
(65) 公開番号	特開平3-112011	(72) 発明者	田中 喜凡 福岡県北九州市若松区北湊町13-2 触 媒化成工業株式会社若松工場内
(43) 公開日	平成3年(1991) 5月13日	(72) 発明者	長野 清 福岡県北九州市若松区北湊町13-2 触 媒化成工業株式会社若松工場内
審査請求日	平成8年(1996) 7月15日	(74) 代理人	弁理士 石田 政久
		審査官	和田 財太

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 異方導電性材料、異方導電性接着剤およびその異方導電性接着剤を使用した電極間を電気的に接続する方法並びにその方法により形成される電気回路基板

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 所定強度を有する導電性粒子の表面に、該導電性粒子の粒子径以下の粒子径であって所定強度を有する絶縁性粒子を、1~3kg/cm² Gの外圧により外れ得る粒子同志の結合力によって付着させてなる異方導電性材料。

【請求項2】 請求項1記載の異方導電性材料を絶縁性の接着成分中に分散させてなる異方導電性接着剤。

【請求項3】 請求項2記載の異方導電性接着剤を対向する電極間に介在させて加圧することにより導電性粒子の両電極側に付着している絶縁性粒子を該導電性粒子から外し、次いで前記絶縁性の接着成分を硬化させて、電極間を電気的に接続する方法。

【請求項4】 請求項3記載の電極間を電気的に接続する方法によって形成される電気回路基板。

2

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

本発明は、IC等の微細な電極と、それらが搭載される基板上の電極とを電気的に接続するために用いられる異方導電性材料に関する。

【従来の技術】

従来から、加圧方向には導電性を示すが、その他の方向には絶縁性を示す異方導電材料が知られている。

例えば、特開昭62-76215号公報には、導電性粒子を絶縁性高分子材料によってマイクロカプセル化した電気接続用異方導電材料が開示されている。この電気接続用異方導電材料を用いれば、加熱操作の前は個々の導電性粒子表面に絶縁層が介在することになるので、高密度パターン化された電極の接続が可能となる。

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、前記マイクロカプセル化した電気接続用異方導電材料であっても、加圧条件や加熱条件によっては電気的接続に対する信頼性に欠けるという問題点が残されている。

昨今の、電子機器の小型化、薄型化の趨勢から、これらの各種部品の高密度化の流れに伴い、多接点電極のファインピッチ化はますます進行しつつある。

本発明は前記問題点を解決するためのもので、その目的は、ファインピッチの多接点電極の接続に対しても信頼性の高い異方導電性材料および接着剤を提供すること

にある。

(課題を解決するための手段)

本発明は、所定強度を有する導電性粒子の表面に、該導電性粒子の粒子径以下の粒子径であって所定強度を有する絶縁性粒子を、 $1\sim 3\text{kg/cm}^2\text{G}$ の外圧により外れ得る粒子同志の結合力によって付着させてなる異方導電性材料と、絶縁性の接着成分中に、前記異方導電性材料が分散された異方導電性接着剤、およびその異方導電性接着剤を使用した電極間を電気的に接続する方法、並びにその方法により形成される電気回路基板によって上記目的

を達成するものである。

以下に本発明に係る異方導電性材料について具体的に説明する。

本発明の異方導電性材料を構成する導電性粒子は、電極のピッチに応じて小径であって、かつ、均一の粒子直径を有することが必要である。例えば、導電性粒子の平均粒子径(Dp)が $2\sim 30\mu\text{m}$ の範囲にあって、平均粒子径(Dp) $\pm 10\%$ の範囲の粒子径を有する粒子が導電性粒子全体の80重量%以上を占めるという狭い粒子径分布を持つことが好ましい。

導電性粒子の平均粒子径は、電極間距離の0.3倍以下が好ましく、従って、電極間距離が $30\mu\text{m}$ 程度のファインピッチであれば、平均粒子径(Dp)は $4\sim 9\mu\text{m}$ の範囲が好ましい。電極間距離が $30\mu\text{m}$ 以上であれば、平均粒子径(Dp)が $10\mu\text{m}$ より大きいものも使用できる。

導電性粒子の平均粒子径(Dp) $\pm 10\%$ の範囲の粒子径を有する粒子が全体の80wt%より少ない場合も、接続不良を起こし易い。

上記のような導電性粒子は、所望の平均粒子径と粒子径分布を有する固体粒子の表面に金属薄膜層を設けることによって得られる。

固体粒子としては、金属、金属酸化物、有機高分子化合物、シリカなどを例示することができ、特にシリカ粒子は、電極回路を接着させるための加圧に対して変形しない強度を有しているので好適である。

金属薄膜層は、無電解メッキ方法、イオンスパッタリングによるメッキ方法などの公知の方法によって設けることができる。

また、固体粒子の表面に薄膜層として設ける金属としては、薄膜層形成後固体粒子に導電性を付与し得るもの

であれば特に制限はなく、例えば、ニッケル、銅、金、銀、スズ、ITO、パラジウム、などを挙げることができる。

導電性粒子の表面には、該導電性粒子の粒子径以下の粒子径を有する絶縁性粒子が付着させられる。

上記絶縁性粒子としては、ある程度の強度を有する無機物質、有機高分子化合物などを使用することができ、セラミックスやシリカの微小粒子などが例示される。

絶縁性粒子の粒子径は、導電性粒子の平均粒子径(Dp)に対する絶縁性粒子の平均粒子径(dp)の比dp/Dpが、

$$0.05 \leq dp/Dp \leq 1$$

であることが必要である。dp/Dpの値が1を越える場合は絶縁性粒子が電極に接触して導通不良となり、一方、dp/Dpの値が0.05より小さい場合は加圧時に絶縁性粒子が潰れたり、ピール強度低下の原因となるので、導電性粒子同志の接触が起こり、導通不良が生じやすい。

dp/Dpは、0.1~0.5の範囲内であることが望ましい。

更に、絶縁性粒子は、平均粒子径(dp) $\pm 10\%$ の範囲の粒子径を有する粒子が絶縁性粒子全体の80重量%以上を占めるという狭い粒子径分布を有していることが望ましい。

絶縁性粒子は、絶縁性を有するものであれば、その目的は達成されるが、導電性粒子への付着性を良くするために、絶縁性粒子の表面を絶縁性樹脂で被覆したものを使用することができ、被覆する方法としては、通常の公知の方法が採用される。

被覆される絶縁性樹脂としては、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリエチレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、エチレンアクリル酸塩共重合体、アクリル酸エステル系ゴム、ポリイソブチレン、アタクチックポリプロピレン、ポリビニルブチラール、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、スチレン-イソブレンブロック共重合体、ポリブタジエン、エチルセルロース、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、天然ゴム、シリコン系ゴム、ポリクロロブレンなどの合成ゴム類、ポリビニルエーテル、紫外線硬化性樹脂、電子線硬化性樹脂などを挙げることができる。

導電性粒子の表面に絶縁性粒子を付着させる方法としては、例えば、導電性粒子と絶縁性粒子を容器に入れて短時間混合し、摩擦によって生じる帯電の極性の相違により付着させる方法など公知の方法が採用される。

なお、本発明において付着とは、通常の状態では粒子同志は結合状態を維持しているが、 $1\sim 3\text{kg/cm}^2\text{G}$ 程度の外圧によって簡単に外れ得る粒子同志の結合状態を意味し、また、被覆とは $1\sim 3\text{kg/cm}^2\text{G}$ 程度の外圧によっては簡単に外すことができない強い力による粒子同志の結合状態を意味する。

導電性粒子の表面に付着させる絶縁性粒子の分量は、

該導電性粒子の表面を一層に最密に被覆する量の1/3以上であることが望ましい。

第1図には絶縁性粒子を付着させた異方導電性材料の1単位が模式的に示されている。

次に、本発明の異方導電性接着剤について説明する。

本発明の異方導電性接着剤を構成する絶縁性の接着成分としては、エポキシ樹脂、アクリル酸エステル樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、フェノール樹脂などの熱硬化性樹脂、多価アルコールのアクリル酸エステル、ポリエステルアクリレート、多価カルボン酸の不飽和エステル、などの紫外線、電子線などによる電磁波照射硬化性樹脂を挙げることができる。

本発明の異方導電性接着剤では、絶縁性の接着成分に導電性粒子を0.2~40重量%分散させるのがよい。このように、40重量%程度まで高濃度に分散させることができるのは、前記したように、導電性粒子の表面に絶縁性粒子を付着した粒子を分散しているため、各粒子間で導通が生じないからである。従って、加圧方向の良好な導電性を発揮しつつ、その他の方向の絶縁性を確保することができる。

続いて、本発明に係る異方導電性接着剤を用いて、ICチップの電極と基板の電極を接続する方法について第2図を参照しつつ説明する。

まず、電極1を有する基板2と電極3を有するICチップ4を対向させ、それぞれの電極間に本発明の異方導電性接着剤を印刷または塗布等の方法により介在させた後、接着剤中の絶縁性粒子を表面に付着した導電性粒子5が単層に拡散する程度まで加圧する(第2図(a))。符号6は接着成分を示す。

前記加圧を続けるか、又は、再度加圧すれば、導電性粒子の両電極側に付着している絶縁性粒子がその導電性粒子から外れ、両電極に導電性粒子の上部と下部が接触し、電極間が電氣的に接続される。この加圧状態を維持しつつ、接着剤を加熱するか又は電磁波を照射すれば、接着成分6が硬化して収縮し、導電性粒子にスオレスがかかるため、ICチップの電極3と基板の電極1とが導通し、かつ、緊密に接着される(第2図(b))。

本方法では接続時に加圧するため、導電性粒子の表面に付着している絶縁性粒子が圧力のかかる部分でのみ導電性粒子の表面から外れ、導電性物質が現れるので、従来技術のように加熱融解することなく電極間を電氣的に接続することができる。

〔実施例〕

参考例1(導電性粒子の調製)

エチルアルコール487gと水389gとの混合液を攪拌しながら35℃に保ち、この混合液にアンモニアガス71.7gを溶解させた。この混合液に28%エチルシリケート17.4gを加え、その後2時間攪拌を続けてSiO₂換算として0.5重量%に相当するシード粒子が分散した白濁液を得た。

この白濁液に直ちにNaOH 0.03gが溶解した水溶液3.3

gを加え、シード粒子が水-アルコール分散液中に分散したヒールソルを得た。

得られたヒールソルのうち97gを攪拌下35℃に保ち、アンモニアガスでpH11.5にコントロールしながら、エチルアルコール455gと水886gとの混合液および28%エチルシリケート570gを同時に19時間かけて徐々に添加した。全量添加後、液中に、NaOH1gが溶解した水溶液103gを加え、これを70℃に加熱して2時間保持し分散液を得た。

この分散液に上記と同様の方法で、アンモニアガスでpHを11.5にコントロールしながらエチルアルコール、水およびエチルシリケートを添加し、NaOH水溶液を添加した後、加熱する操作を繰り返して、平均粒子径7μmの粉末粒子(G1)を得た。この粉末粒子の平均粒子径7μm±10%の範囲の粒子径を有する粒子は、96重量%であった。

一方24重量%のアンモニア水溶液28mlを水800gで希釈した液に、硝酸銀29.2gを溶解した。攪拌下にある水600gに粉末粒子(G1)20gを加え、さらに前記アンモニア性硝酸銀水溶液を添加して充分分散させた。この混合液を攪拌しながら、30%ホルマリン32.8mlを水180gで希釈した液を滴下し、粉末粒子表面に銀メッキを施した。次いで、濾過洗浄後90℃で乾燥させて導電性粒子(G2)を得た。得られた導電性粒子は、比重3.12であり、メッキ膜の厚さは400Åであり、比抵抗は $3 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

参考例2(絶縁性粒子の調製)

参考例1の粉末粒子の調製方法と同様にして、平均粒子径1.6μmで、平均粒子径1.6μm±10%の範囲の粒子径を有する粒子が全体の88重量%である粉末粒子(G3)を得た。

この粉末粒子(G3)60gとメチルメタクリレート樹脂粉末(綜研化学製、商品名MP-100、粒子径0.4μ)40gとを混合して樹脂を吸着させた。

更に、該粒子をボールミルに入れて十分に混合し、粒子表面を上記樹脂で被覆して、絶縁性樹脂被覆絶縁性粒子(G4)を得た。この絶縁性粒子の平均粒子径は1.9μmであり、0.15μmの絶縁性樹脂で被覆されていることになる。

実施例1

(異方導電性材料の調製)

参考例1の導電性粉末粒子(G2)40重量部と絶縁性粒子(G4)60重量部をボールミルに入れて短時間混合し、導電性粉末粒子(G2)の表面に絶縁性粒子(G4)を付着させた異方導電性材料(G5)を得た。

(異方導電性接着剤の調製)

上記異方導電性接着剤(G5)20重量部を、エポキシ系接着剤(セメダイン(株)製、セメダインハイスーパー、常温30分で硬化)の主剤40重量部に分散した。次いで上記接着剤の硬化剤40重量部を加えて混合し、異方導電性接着剤(B1)を調製した。

(電極の接続)

次に、この異方導電性接着剤を電極間距離 $30\mu\text{m}$ の透明電極上に塗布し、その上に同じ電極間距離 $30\mu\text{m}$ の透明電極をセットして $2\text{kg}/\text{cm}^2$ で加圧した後、加圧下で10分間保持して、電氣的に接続された電気回路を作成した。

上記電気回路の隣接する電極間の電気抵抗をテスターで測定したところ、抵抗値は $10^7\Omega$ 以上あり、導通は認められなかった。また、上下電極間の電気抵抗を測定したところ、抵抗値は 1Ω 以下で導通が認められた。

さらに下記の方法により評価した。

(a) 隣接電極間絶縁率

異方導電性接着剤を電極間の距離が $30\mu\text{m}$ の透明電極の上に塗布し、 $1\text{cm}\times 1\text{cm}$ 、厚さ 1mm の平板ガラスで挟み 2kg の荷重をかけ1分間保持した後、隣接する電極間の電気抵抗を10組測定して $10^7\Omega$ 以上の抵抗を示す数の割合を求めた。

(b) 上下導通性

異方導電性接着剤を電極間の距離が $30\mu\text{m}$ の透明電極の上に塗布し、 $1\text{cm}\times 1\text{cm}$ 、厚さ 1mm のITOガラスで挟み10本の電極それぞれとITOガラス間の抵抗を測定し、 5Ω 以下の抵抗を示す割合および平均抵抗値を求めた。

その結果を第1表に示す。

比較例1

参考例1で得られた導電性粒子(G2)8重量部を実施例1で用いたエポキシ系熱硬化性樹脂92重量部に分散し異方導電性接着剤(B2)を得た。

実施例1に記した評価を行い、その結果を第1表に示す。

実施例2、3

実施例1における導電性粒子(G2)と絶縁性粒子(G4)の割合をそれぞれ、67重量部(G2)対33重量部(G4)、26重量部(G2)対74重量部(G4)に変えて、異方導電性材料を調製し、それぞれの異方導電性材料を使用して、実施例1と同様の方法で異方導電性接着剤(B3)と(B4)を得た。

これらの接着剤を使用して実施例1に記した評価を行った。その結果を第1表に示す。

実施例4

ポリエチレン樹脂粉末(鉄製化学製、フロービーズLE-1080、密度 $0.92\text{g}/\text{cm}^3$ を篩分けして平均粒径が $1.9\mu\text{m}$ で $1.9\mu\text{m}\pm 10\%$ の範囲の粒子径を有する粒子が全体の8%である粉末粒子(G6)を得た。

この粉末粒子(G6)58gにメチルメタクリレート樹脂粉末(綜研化学製、商品名MP-100粒子径 $0.4\mu\text{m}$)42gを混合し、ボールミルに入れて十分に混合し、粉末粒子(G6)の表面にメチルメタクリレート樹脂を被覆した絶

縁性粒子(G7)を得た。

この絶縁性粒子(G7)の平均粒子径は $2.2\mu\text{m}$ で $0.15\mu\text{m}$ の絶縁性樹脂で被覆されていることになる。

上記絶縁性粒子(G7)46重量部と参考例1の導電性粒子(G2)54重量部とをボールミルに入れて短時間混合し、導電性粒子(G2)の表面に絶縁性粒子(G7)を付着させて導電性材料(G8)を得た。

この導電性材料(G8)15重量部とエポキシ系接着剤(セメダイン(株)製、セメダインスーパー、常温30分で硬化)85重量部に分散し異方導電性接着剤(B5)を調製した。

異方導電性接着剤(B5)を使用して実施例1に記した評価を行った。その結果を第1表に示す。

実施例5

実施例1で得た異方導電性材料(G5)20重量部を、硬化剤としてメチルヘキサヒドロ無水フタル酸(新日鉄理化学製、リカシッドMH-700)とベンジルジメチルアミンを配合したエポキシ樹脂(ダイセル化学工業(株)製、EHPE150)からなる硬化温度 150°C の熱硬化性樹脂80重量部に分散させて異方導電性接着剤(B6)を調製した。

この異方導電性接着剤(B6)を使用して下記の方法により評価した。

(a) 隣接電極間絶縁率

異方導電性接着剤を電極間の距離が $30\mu\text{m}$ の透明電極の上に塗布し、 $1\text{cm}\times 1\text{cm}$ 、厚さ 1mm の平板ガラスで挟み 2kg の荷重をかけ 180°C で5秒間加熱した後、隣接する電極間の電気抵抗を10組測定して $10^7\Omega$ 以上の抵抗を示す数の割合を求めた。

(b) 上下導通性

異方導電性接着剤を電極間の距離が $30\mu\text{m}$ の透明電極の上に塗布し、 $1\text{cm}\times 1\text{cm}$ 、厚さ 1mm のITOガラスで挟み、 2kg の荷重をかけ 180°C で5秒間加熱した後、10本の電極それぞれとITOガラス間の抵抗を測定し、 5Ω 以下の抵抗を示す割合および平均抵抗値を求めた。

その結果を第1表に示す。

実施例6

参考例1の導電性粒子(G2)62重量部に、絶縁性のメチルメタクリレート樹脂粒子(綜研化学製、商品名MP-1400、平均粒径が $1.5\mu\text{m}$ で $1.5\mu\text{m}\pm 10\%$ の範囲の粒子径を有する粒子が全体の85%であるもの)38重量部を混合し、絶縁性樹脂粒子を導電性粒子に付着させ、異方導電性材料(G9)を得た。

上記異方導電性材料(G9)13重量部と実施例1に示した接着剤87重量部(主剤、硬化剤合わせて)とを用いて、実施例1と同じ方法で異方導電性接着剤(B7)を得て、実施例1に記した評価を行った。その結果を第1表に示す。

第 1 表

	実施例 1	比較例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	9
導電性粒子径(Dp)	7.08	7.08	7.08	7.08	7.08	7.08	7.08	
絶縁性粒子径(dp)	1.9	—	1.9	1.9	2.2	1.9	1.5	
dp/dp	0.27	—	0.27	0.27	0.31	0.27	0.21	
導電性粒子重量/絶縁性粒子重量	40/60	—	67/33	26/74	54/46	40/60	62/38	(5)
全粒子濃度	20	8.0	12	31	15	20	13	
導電性粒子濃度	8.0	8.0	8.0	8.1	8.1	8.0	8.1	
隣接電極間絶縁率	100	80	100	100	100	100	100	10
上下導通抵抗	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	
上下導通率	100	100	100	100	100	100	100	

第1表より、本発明により得られる異方導電性接着剤は、隣接電極間絶縁率および上下導通率が優れていることが分かる。

〔発明の効果〕

本発明により得られる異方導電性材料は、導電性粒子の表面に絶縁性粒子が付着しているので、これを対向する電極間に介在させて加圧すれば、極めて優れた隣接電極間絶縁率および上下導通率をもって電極間を電氣的に接続することができる。

本発明の異方導電性接着剤によれば、絶縁性の接着成分中に、導電性粒子の表面に絶縁性粒子が付着してなる

40 粒子が分散しているので、前記異方導電性材料の優れた効果を享受した接着剤を得ることができる。

上記異方導電性接着剤を使用した、電極間を電氣的に接続する方法によれば、加圧操作により導電性粒子表面が上下の電極に接触するので、非常に短時間での接続が可能となる。

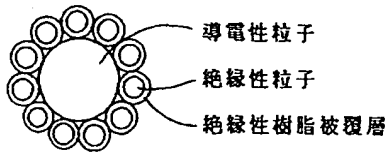
更に、熱硬化性以外の接着成分を使用した場合においては、全接続工程を通して加熱操作が不要となり、熱に弱い電子部品等の接続には最適であるという顕著な効果を有する。

50 〔図面の簡単な説明〕

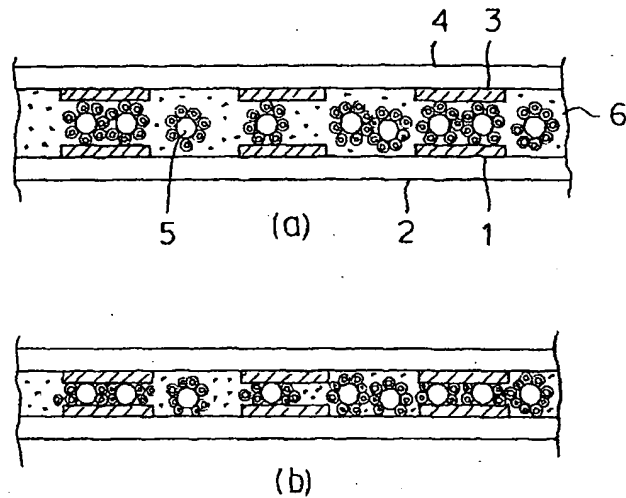
第1図は本発明の異方導電性材料の1単位を拡大して模式的に表した図、第2図は本発明の異方導電性接着剤によって電極が接着される状態を示す断面図である。

* 1、3……電極、2……基板
4……ICチップ、5……導電性粒子
* 6……接着成分

【第1図】



【第2図】



フロントページの続き

(72) 発明者 和田 賢治
福岡県北九州市若松区北湊町13-2 触
媒化成工業株式会社若松工場内

(56) 参考文献 特開 平3-71570 (J P, A)
特開 平3-71584 (J P, A)
特開 平3-74063 (J P, A)
特開 平3-74064 (J P, A)

(58) 調査した分野 (Int. Cl. ⁶, D B 名)

H01R 11/01
C09J 9/02
H01B 1/00 - 1/24
H01B 5/00 - 5/16

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.